

09 JUL 2004

ST/JP 03/00139

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 07 MAR 2003
09.01.03

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 1月10日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-003896

[ST.10/C]:

[JP 2002-003896]

出 願 人

Applicant(s):

科学技術振興事業団

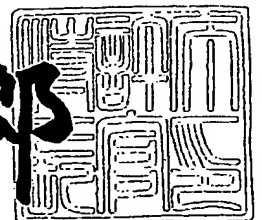
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年 2月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3008078

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 JST13-433

【提出日】 平成14年 1月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 29/786
C30B 15/04
G23C 14/48

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県川西市大和東 2-82-4

【氏名】 吉田 博

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン結晶中において超高速拡散し、しかも、深い不純物準位を作る遷移金属不純物のゲッタリング方法において、酸素（O）および炭素（C）の二種類の不純物をシリコンに同時ドーピングした後、熱アニールすることにより、遷移金属不純物原子とCおよびOとの不純物複合体をシリコン結晶中に析出させて遷移金属不純物をシリコン結晶中に閉じ込めることにより、シリコン結晶中の遷移金属不純物の超高速拡散を防止し、かつ遷移金属不純物による深い不純物準位を電氣的に不活性化することを特徴とするシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法。

【請求項2】 遷移金属不純物は、シリコン単結晶の製造工程中に原料物質から混入するCo、Ni、またはCu不純物、またはCu配線時に混入するCu不純物であることを特徴とする請求項1記載のシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法。

【請求項3】 チョクラルスキー引き上げ法によるシリコン単結晶成長中にシリコン融液に、自然に酸素（O）および人為的に炭素（C）の二種類、あるいは人為的に酸素（O）および炭素（C）の二種類の不純物を同時ドーピングすることを特徴とする請求項1記載のシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法。

【請求項4】 酸素イオンおよび炭素イオンをイオン注入することにより、人為的に酸素（O）および炭素（C）の二種類の不純物をシリコンウエハに同時ドーピングすることを特徴とする請求項1記載のシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコン単結晶の製造工程中に原料物質から溶解して混入して固溶するCo、Ni、Cuなど、またはCu配線時にシリコンウエハに混入するCu

などの遷移金属不純物を不活性化して、深い不純物準位のない安定なシリコン半導体デバイスを作製する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

シリコン半導体デバイスは、超微細加工技術による高集積化により現在の情報化社会を支えている。現在、シリコン半導体デバイスのさらなる高速化と高集積化が求められ、配線による接触抵抗がこれらのデバイスの動作の限界を支配するようになってきた。

【 0 0 0 3 】

高集積シリコン半導体デバイスの配線材料は、従来、アルミニウム細線が用いられていた。しかし、シリコン半導体デバイスの高集積化と超微細化に伴う細線化による抵抗増大や接触抵抗による発熱がデバイスの寿命を短くし、高集積化の妨げとなってきた。このため、銅 (C u) 細線を用いて低抵抗化する技術が開発され、実際に一部の C P U において銅細線が使用されている。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

半導体製造プロセスやリソグラフィー技術を使う配線加工中にシリコンと C u 細線との接触面を通してシリコンデバイス中に拡散により混入する C u 原子は、シリコン結晶のバンドギャップ中に深い不純物準位を作り、しかも、超高速で拡散するため、シリコン結晶の方々に深い不純物準位が存在して、キャリア・キラーや絶縁破壊の原因となっている。このような理由により、C u 細線を用いたデバイスの歩留まりが悪いのが現状である。

【 0 0 0 5 】

さらに、チョクラルスキー引き上げ法などによるシリコン単結晶製造工程中に原料物質から混入して固溶する遷移金属不純物、特に C o、N i、または C u はデバイスのサイズが大きい場合には問題とならないが、高密度化のために超微細化されるにしたがって、少量の遷移金属不純物の存在がデバイスの質と歩留まりに大きく影響を与えているのが現状である。

【 0 0 0 6 】

このため、デバイス加工するウエハーの中に含まれるキャリアーキラーとなる遷移金属不純物を除去したり、デバイス加工に用いる表面から離れた位置に閉じ込めて熱処理やデバイス加工中に動かないようにする方法、すなわちゲッターリングと称される方法が採用されている（例えば、特開平10-303430号公報、特開2001-250957号公報、特開2001-274405号公報）。

【0007】

しかし、従来の技術では、超高速で拡散し、しかも、深い不純物準位を持つ遷移金属不純物を完全に無くしてデバイスを作製することは困難であった。シリコン半導体デバイス製造プロセスにおいて、これらを解決することが、デバイスの高集積化と高速化において不可欠の要素となっている。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、シリコンウエハ中において超高速拡散し、しかも、深い不純物準位を作る遷移金属不純物、特に、室温で超高速拡散するCo、Ni、またはCuのゲッターリング方法において、酸素（O）および炭素（C）の二種類の不純物をシリコンに同時ドーピングした後、熱アニールすることにより、シリコン結晶中の特定の原子位置にCおよびOと遷移金属不純物からなる不純物複合体を形成させることにより、遷移金属不純物の影響を受けないシリコン半導体デバイスを作製する方法を基本とする。

【0009】

このように、不純物複合体を形成することによる化学結合エネルギーを利用して、遷移金属不純物を不純物複合体に閉じこめ、しかも、遷移金属不純物による深い不純物準位を電氣的に不活性化することができる。したがって、シリコン単結晶製造工程中に混入するCo、Ni、またはCuなどやCu配線時に混入するCuなどの遷移金属不純物の存在する場合においてもバンドギャップ中に深い不純物準位の存在しないシリコン半導体デバイスを作製することができる。

【0010】

すなわち、本発明は、シリコン結晶中において超高速拡散し、しかも、深い不純物準位を作る遷移金属不純物のゲッターリング方法において、酸素（O）および

炭素（C）の二種類の不純物をシリコンに同時ドーピングした後、熱アニールすることにより、遷移金属不純物原子とCおよびOとの不純物複合体をシリコン結晶中に析出させて遷移金属不純物をシリコン結晶中に閉じ込めることにより、シリコン結晶中の遷移金属不純物の超高速拡散を防止し、かつ遷移金属不純物による深い不純物準位を電氣的に不活性化することを特徴とするシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法である。

【0011】

また、本発明は、遷移金属不純物は、シリコン単結晶の製造工程中に原料物質から混入するCo、Ni、またはCu不純物、またはCu配線時に混入するCu不純物であることを特徴とする上記のシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法である。

【0012】

また、本発明は、チョクラルスキー引き上げ法によるシリコン単結晶成長中にシリコン融液に、自然に酸素（O）および人為的に炭素（C）の二種類、あるいは人為的に酸素（O）および炭素（C）の二種類の不純物を同時ドーピングすることを特徴とする上記のシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法である。

【0013】

また、本発明は、酸素イオンおよび炭素イオンをイオン注入することにより、人為的に酸素（O）および炭素（C）の二種類の不純物をシリコンウェハに同時ドーピングすることを特徴とする上記のシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法である。

【0014】

シリコン結晶中において格子間位置を通して超高速拡散する遷移金属、特に、Co、Ni、またはCu不純物はバンドギャップ中に深い不純物準位を形成し、p型およびn型シリコン結晶のアクセプターやドナーからのキャリアを捕獲して、デバイスとしての機能を著しく低下させる。

【0015】

例えば、低抵抗n型シリコン単結晶からなるウェーハ（ $1\ \Omega\text{cm}$ ）にCuが拡

散した状態を形成するためにCuをイオン注入により $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ドーブするとバンドギャップ中にCuドーブによる深い不純物準位が形成され、高抵抗化($10 \text{ K} \Omega \text{ cm}$)する。また、CuやNiの拡散係数を測定すると、図1に示すように、シリコン結晶中のSi原子や、シリコン結晶中のpドナー不純物と比較して約10桁以上の超高速で拡散することが明らかである。図1には、比較のためにシリコン結晶中のSi原子およびシリコン結晶中のドナー不純物の拡散係数の温度依存性も示している。

【0016】

このことから、シリコン単結晶中にドーブしたCuはバンドギャップ中に深い不純物準位を形成し、しかも、超高速で拡散していることが明らかとなった。実験からシリコン結晶中のCu不純物の拡散障壁は $0.18 \sim 0.35 \text{ eV}$ と極めて浅く室温でも拡散することができることが明らかとなった。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明は、シリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング法において、酸素(O)および炭素(C)の二種類の不純物をシリコンに同時ドーブした後、熱アニールすることを特徴とする。

同時ドーブは、ウエハを作る前のチョクラルスキー引き上げ法でシリコン結晶を作るときにシリコン融液の中に酸素や炭素を入れる方法を採用できる。通常、酸素は空気中から自然に入るが、濃度をコントロールする必要がある、酸素(O)および炭素(C)を人為的に同時ドーブして濃度を制御する。また、シリコウエハに対して酸素(O)および炭素(C)をイオン注入により人為的に同時ドーブすることができる。同時ドーブした酸素(O)および炭素(C)の濃度は遷移金属不純物濃度以上、例えば、 10^{15} cm^{-3} から 10^{19} cm^{-3} 程度とすればよい。

【0018】

シリコン結晶のSi置換位置に人為的に炭素(C)原子をドーブすると、シリコン原子(Si)の原子半径と比べて炭素原子(C)の原子半径が小さいため、長距離力の歪場が形成される。チョクラルスキー結晶成長法によりシリコン結晶

中に自然にドーピングされた酸素（O）や人為的にドーピングした酸素（O）あるいはイオン注入法により人為的にドーピングした酸素（O）はシリコンボンドの格子間位置に入る。

【0019】

次に、ドーピングされたCおよびOの二種類の不純物を含むシリコン結晶を熱アニールする。熱アニールは、例えば、電気加熱炉中にシリコンウエハを配置し、窒素ガスやアルゴンガス雰囲気中で250℃以上、好ましくは350～500℃程度、10分～2時間程度加熱することにより行う。熱アニールにより、図2に示すように、シリコンボンドの格子間位置に入ったO原子はSi置換位置におけるC原子による長距離力の歪場のためにO原子はC原子の周辺に集まってくる。C原子は格子間ボンドの中心位置にある。

【0020】

同時に、長距離力のC原子の歪場により遷移金属不純物原子をC原子に弱く引きつけて、C原子のまわりに熱アニールにより集めたO原子との不純物複合体を形成させることにより、シリコン結晶中の特定の原子位置に遷移金属とC原子およびO原子との不純物複合体を析出させる。実験的にEXAFS法を用いて遷移金属を含む不純物複合体の構造を決定した結果、図3に示すような構造配置をしていることが明らかになった。ここで、特定の原子位置とは、図3に示すように、格子間位置であり、炭素（C）の周辺で、しかも、酸素（O）と強く結合し、化合物を作る位置である。

【0021】

酸素（O）および炭素（C）の二種類の不純物と遷移金属不純物との複合体形成による化学結合エネルギーにより不純物複合体に遷移金属不純物を閉じこめ、しかも、遷移金属の3d軌道とC原子やO原子のp軌道との強い軌道混成により、図4を用いて説明するように、結合状態（価電子帯中）と反結合状態（伝導帯中）に分裂して深い不純物準位が消失し、電気的に不活性化することができる。

【0022】

この系でCuやNiの拡散係数を測定すると、図5に示すように、拡散係数が約8～9桁低下し、ほとんど拡散しなくなっている。図5は、比較のためにシリ

コン結晶中の Si 原子およびシリコン結晶中の P ドナー不純物の拡散係数の温度依存性も示している。

【0023】

本発明の方法によれば、シリコン半導体製造プロセスにおいて、デバイス製造過程での簡単な熱アニールにより、遷移金属不純物の電気的活性や超高速拡散を制御することができるので、シリコン半導体産業にとって高速化・省エネルギー化における大きな効果が期待される。

また、このような製造プロセス技術の応用は、シリコン結晶を使った全てのデバイスの高速化、高密度化、省エネルギー化に応用できるので、その適用範囲が極めて大きく、将来のシリコンデバイス製造技術にとって産業上不可欠な基本技術要素の一つである。

【0024】

【実施例】

実施例 1

以下に、シリコン結晶における酸素 (O) および炭素 (C) の同時ドーピングと熱アニールによる Cu 不純物の拡散防止と深い不純物準位の不活性化について具体例に基づいて説明する。

チョクラルスキー引き上げ装置を用いて引き上げ法で結晶成長するときにシリコン融液に酸素 (O) および炭素 (C) を同時ドーブした。これにより、酸素 (O) および炭素 (C) を銅不純物濃度以上になるように $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 同時ドーブした低抵抗 n 型シリコン単結晶が得られた。この単結晶を加工したウェーハの電気抵抗率は $1 \Omega \text{ cm}$ であった。Cu 配線時に銅不純物が混入したウエハの状態と類似の状態とするために、このウエハに Cu をイオン注入法により $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ドープした。さらに、このウエハを電気炉中に配置し、アルゴンガス雰囲気中で、 100°C 、 200°C 、 300°C 、 350°C 、 400°C 、 500°C の各温度で 16 分間熱アニールした。

【0025】

熱アニール後のウエハの電気抵抗率を測ると、表 1 に示すとおり、 350°C 以上でアニールした場合は、ウェーハの電気抵抗率の $1 \Omega \text{ cm}$ とほとんど変わらない

かった。アニールしない場合（表1のアニール温度－）の抵抗率は8569 Ω cmであった。このことから、酸素および炭素を同時にドーピングし、比較的低温で熱アニールすることによりCuによる深い不純物準位が消失したことが明らかになった。

【0026】

【表1】

アニール温度(℃)	－	100	200	300	350	400	500
16分間アニールしたのちの抵抗率(Ω cm)	8569	367	58.0	9.60	1.02	0.98	0.67

【0027】

【発明の効果】

本発明は、シリコン半導体製造プロセスにおいて、デバイス製造過程での簡単な処理により、Co、Ni、またはCuなどの遷移金属不純物の深い不純物準位による電気的活性や超高速拡散を制御することができるので、シリコン半導体産業にとって高速化・省エネルギー化における大きな効果が期待され、シリコン半導体デバイスの高性能化を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、シリコン結晶中のNiおよびCuの拡散係数の温度依存性を示すグラフである。

【図2】

図2は、チョクラルスキー結晶成長法で製造したシリコン結晶におけるC－O不純物複合体の構造を示す模式図である。

【図3】

図3は、実験的にEXAFS法を用いて決定したシリコン結晶中のCu－O－C不純物複合体の構造を示す模式図である。

【図 4】

図 4 は、シリコン結晶中の Cu 不純物の深い不純物準位 (a) が、Cu-O-C 不純物複合体を形成することにより、価電子帯中の結合状態と伝導帯中の反結合状態に分裂して、バンドギャップ中の深い不純物準位が消失し、Cu-O-C 不純物準位 (b) となる関係を示す説明図である。

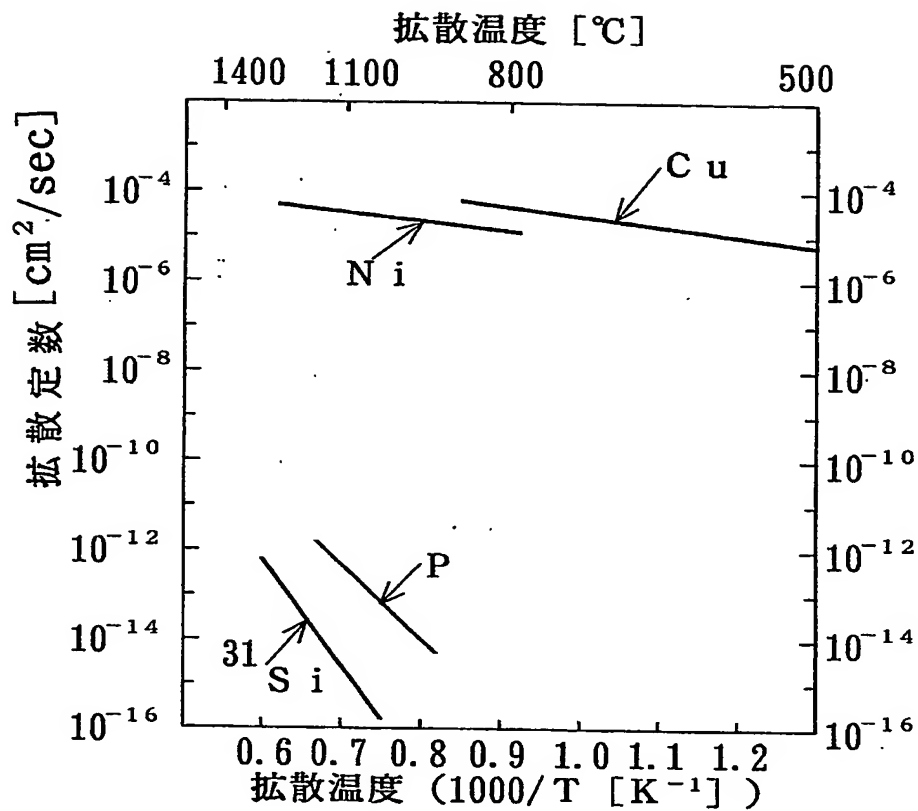
【図 5】

図 5 は、C 原子および O 原子を同時ドーピングした後、350℃で熱アニールした後の、シリコン結晶中の Ni および Cu の拡散係数の温度依存性を示すグラフである。

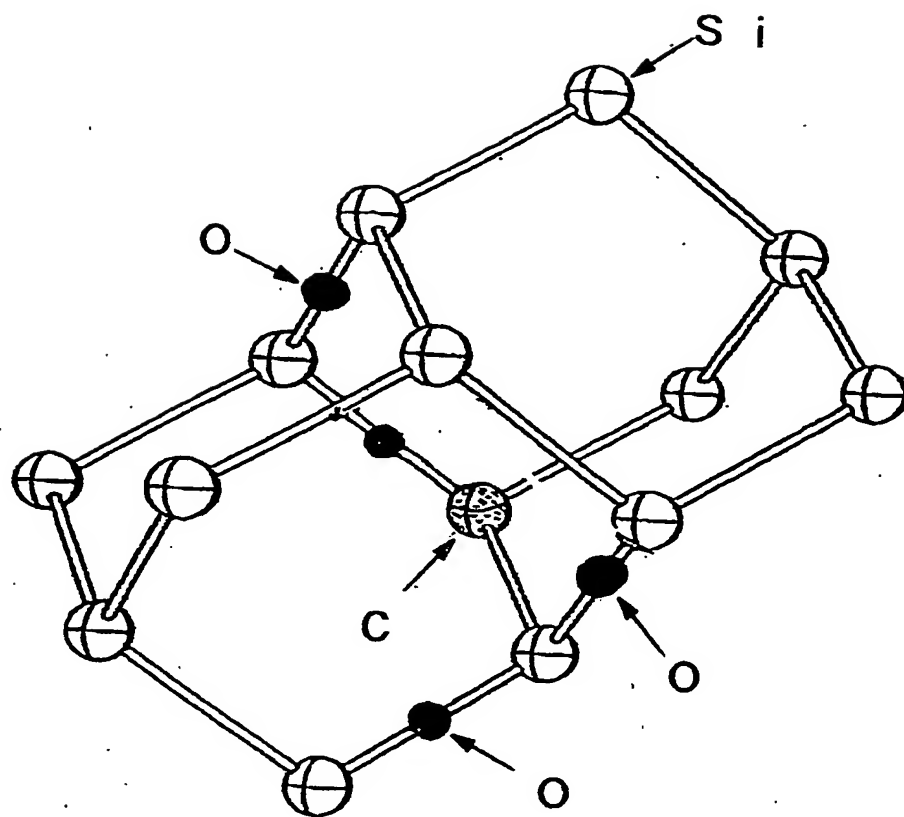
【書類名】

図面

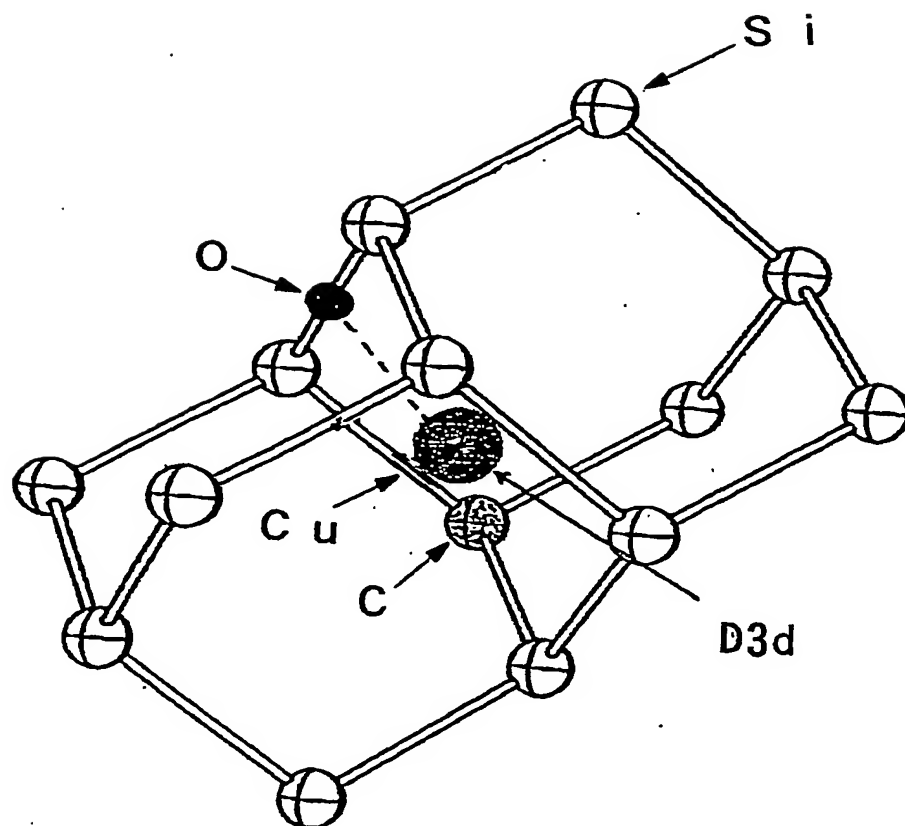
【図 1】



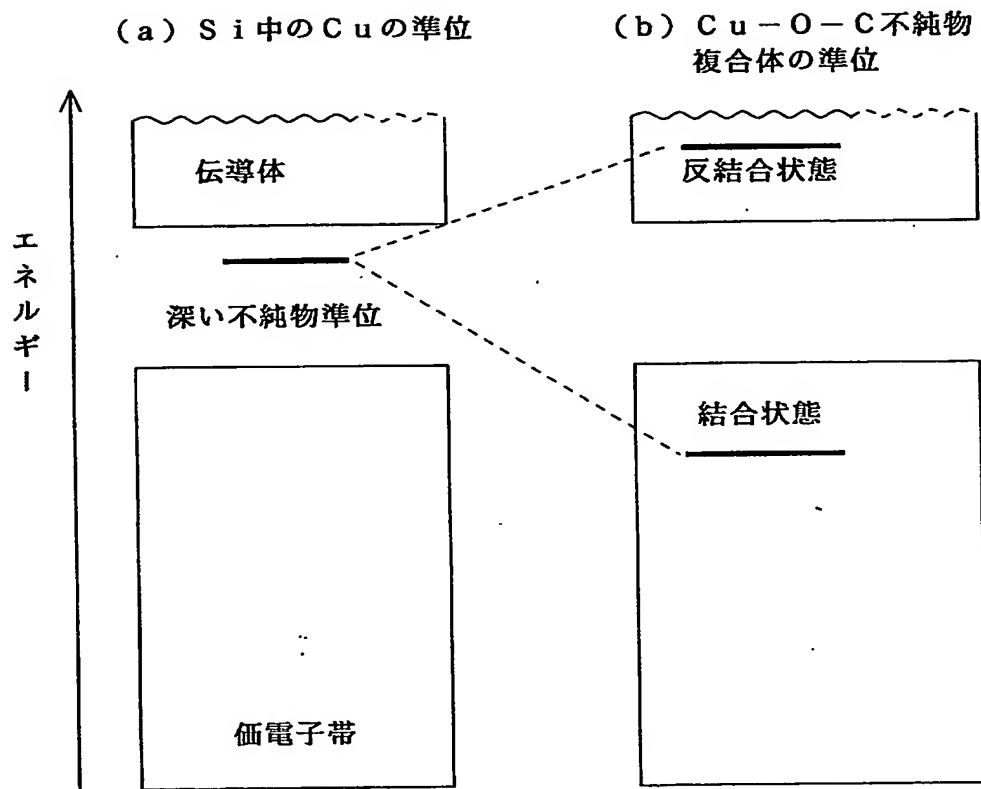
【図 2】



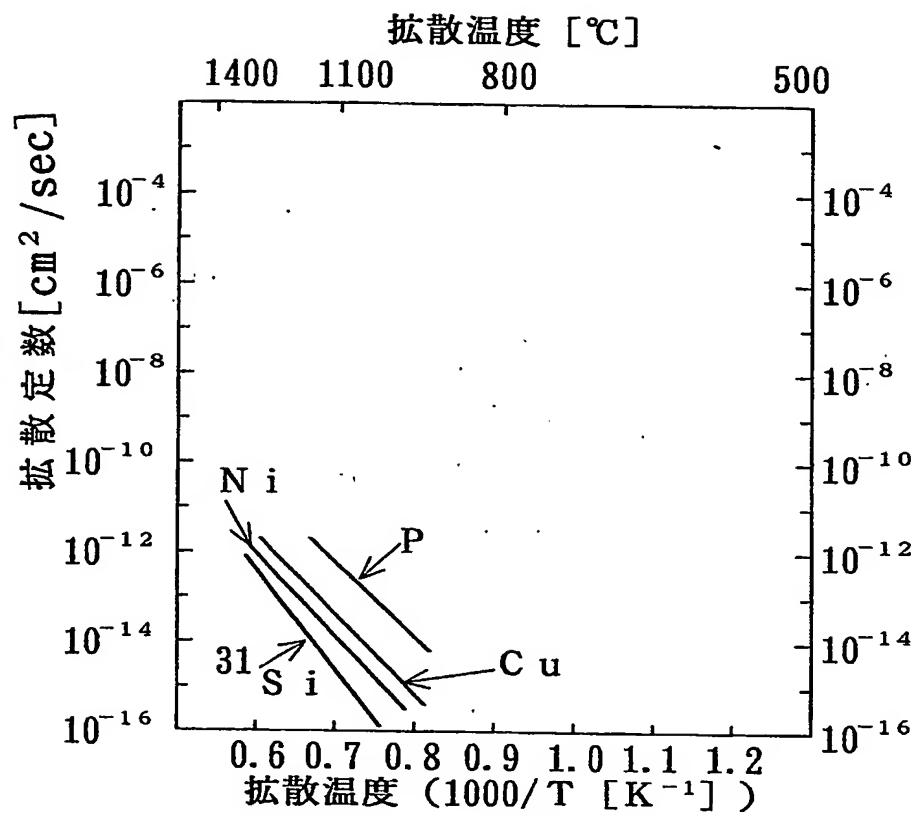
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の技術では、超高速で拡散し、しかも、深い不純物準位を持つ遷移金属不純物をシリコン結晶中から完全に無くしてシリコン半導体デバイスを作製することは困難であった。

【構成】 シリコン結晶中において超高速拡散し、しかも、深い不純物準位を作る遷移金属不純物のゲッタリング方法において、酸素および炭素の二種類の不純物をシリコンに同時ドーブした後、熱アニールすることにより、遷移金属不純物原子とCおよびOとの不純物複合体をシリコン結晶中に析出させて遷移金属不純物をシリコン結晶中に閉じ込めることにより、シリコン結晶中の遷移金属不純物の超高速拡散を防止し、かつ遷移金属不純物による深い不純物準位を電氣的に不活性化する。これにより、シリコン単結晶製造工程中に混入するCo、Ni、Cuなど、またはCu配線時に混入するCuなどの遷移金属不純物の影響を受けないシリコン半導体デバイスを作製することができる。

【選択図】 図5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団